

非平衡特性を利用する希土類金属塩の溶媒抽出分離と微粒化

著者	皆川 幸紀
号	1199
発行年	1990
URL	http://hdl.handle.net/10097/10006

氏 名 皆 川 幸 紀

授 与 学 位 工 学 博 士

学位授与年月日 平成 3 年 3 月 15 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 38 年 3 月

北海道大学大学院工学研究科応用化学専攻

修士課程修了

学 位 論 文 題 目 非平行特性を利用する希土類金属塩の溶媒抽出分離と
微粒化

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 四ツ柳隆夫 東北大学教授 島田 昌彦

東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 宝澤 光紀

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

希土類元素は周期律表におけるランタノイド (La~Lu) にスカンジウムとイットリウム (Y) を加えた 17 元素の総称である。希土類元素を利用したカラー TV の「赤色蛍光体」, $Y_2O_3S : Eu^{3+}$ に用いられる酸化イットリウム及び酸化ユロピウムの純度は 99.9% 以上と言われている。即ち、極めて化学的性質が類似している希土類元素の相互分離の技術が開発されたために、この赤色蛍光体が世に出たと言っても過言ではない。この相互分離の基礎技術の開発は、米国アイオワ大学のグループによる「イオン交換クロマトグラフィーにおける溶離剤の選定と開発」によるところが極めて大きい、希土類元素の 4f 電子の特性を利用した新たな機能材料（永久磁石、光磁気記憶非晶質合金、固体レーザー素子等）の誕生を可能にしたものの技術のおかげである。一方、これらの機能材料が工業的規模で用いられ始めると、その原材料としての高純度希土類元素（酸化物、金属）の低価格化及び個性化（純度、粉体特性等）が強く要望されるようになった。

希土類元素に対するこれらの社会的要求に答えるために著者の所属する三菱化成(株)会社が 1974 年に酸化イットリウムを柱とする高純度希土類酸化物事業に進出することを決定した。その際「イットリウムの新分離プロセス」の開発と、生産された高純度イットリウム溶液を原料としてニューセラミック用のサブミクロンレベルの微粒酸化イットリウム粉を製造するプロセスの開発、とが必要となった。

本研究は、新しい方法論、“非平衡状態を利用する高選択性抽出法”と“非平衡状態にある準安定

固相折出を利用する微細な沈殿を形成させる方法”とを創出し、この二つのニーズに応えると共に、これらの手法の基礎的な原理を解明した成果をまとめたものである。

第2章 錯化剤を含有する希土類塩化物からのリン酸エステル抽剤によるイットリウムの非平衡抽出分離法

当時、希土類元素の分離生成技術として、上述したイオン交換クロマトグラフィーに他に溶媒抽出法が既に実用化されており、溶媒抽出法の方が大量生産に適しているので主流の技術になりつつあった。しかしながら、その公知の溶媒抽出プロセスの抽出段数は50～100段であるとされていた。それゆえ、抽出段数の小さいシステムを設計できるならばイットリウムの低価格化が可能になると考えた。ここで、抽出試薬として、イットリウムの分離精製用としてまだ工業的に採用されていないリン酸エステル抽剤、ジ-（2-エチルヘキシル）リン酸（D2EHPA）を取り上げ、これと希土類金属イオンのイオン交換クロマトグラフィーで溶離剤として用いられていた水溶性錯化剤とを組み合わせた「錯化剤共存リン酸エステル抽剤システム」を着想した。このシステムにおけるイットリウムと他の希土類元素の分離係数値は、平衡計算の結果、上述の期待に応える可能性が高いことを知ったからである。この推測を裏付けるための予備実験（イットリウムとエルビウムの混合水溶液に錯化剤としてエチレンジアミン-N, N'-四酢酸（EDTA）を添加してD2EHPA/ケロシン抽剤で両イオンを抽出する）において、抽出平衡するに到る間に分離係数（ β^{Y-E} ）の値に極大が生じるという予想せぬ事実を発見した。この極大値は平衡時の値の数倍に達した。この新現象を工業的に利用できればその分離係数値の大きさからみて、世界一抽出段数の少ない抽出プロセスの開発が可能になるものと期待された。

この非平衡特性を利用する新しい“非平衡溶媒抽出法”（錯化剤、ジエチレントリアミン-N, N', N''-五酢酸（DTPA ; H_5Z ）とD2EHPA/ケロシン抽剤系）を確立し、これを骨格とする高純度酸化イットリウム製造プロセスの可能性を明らかにすることに成功した。また、この新法は、次世代イットリウム分離精製プロセスを創出するための基礎となった。

第3章 錯化剤を含有するプラセオジウムとネオジウム混合溶液からのリン酸エステル抽剤によるプラセオジウムの非平衡抽出分離

第2章で発見し、確立した手法を用いて、従来、隣接希土類元素の分離に関して最も困難とされてきたPr-Nd系の分離を試みた。前章で認められた分離係数値の極大現象が抽出時間に対して再現し、最高で、分離係数（ β^{Pr-Nd} ）5.2を得た。この値はD2EHPAを用いて報告されていた値、2.5の2倍以上である。

本抽出系の抽出機構を検討し、「正方向速度の律速段階は S_N1 機構に従った水相における希土類金属イオン-DTPA錯体解離反応であり、逆方向速度のそれは界面相における希土類金属イオンのD2EHPA錯体 $[Ln(HX_2)_3]$ と、水素イオンおよびDTPAからなる中間体 $[HnZ \cdots Ln(HX_2)_3]$ を経由する反応である」として説明した。

以上の結果に基づいて、抽出平衡だけでは分離が困難である金属イオンに対して“非平衡抽出分

離”という一般的な新しい技術を世の中に提供できた。

第4章 リン酸エステル抽剤による希土類金属イオンの抽出機構

分離係数値の極大現象と水溶性錯化剤の関係を明らかにするために、D2EHPA／ケロシン抽剤による二種類の希土類金属イオン（Y-RE ペア）の抽出過程における分離係数、 β^{Y-RE} （RE=Nd, Dy, Ho, Er, Yb）の時間的変化を分液ロートの振とう強度を一定にして求めた。この結果、前章における分離係数値の極大現象は錯化剤の存在に起因していることを知った。一方、この現象を説明するために各希土類金属イオンの条件速度係数を可逆一次反応速度則で求め、原子番号の小さいものほど速く抽出平衡に到達することを明らかにした。さらに、Pr-Nd ペア溶液を用いて得られた正逆両方向抽出速度定数と水素イオン濃度との関係式を求め、実験速度式を提案した。これらの成果に基づいて、本抽出系の反応機構を、水-有機溶媒界面相において1：3 錯体 $[Ln(HX_2)_3]$ が形成される過程が律速段階となるモデル、によって説明できることを明らかにした。

第5章 シュウ酸イットリウムアンモニウム1水和塩の熱分解による微粒酸化イットリウム粉の新製造法

本研究のもう一つの目的は、上述したイットリウム精製プロセスから生産される高純度イットリウム溶液を原料して、ニューセラミックス用のサブミクロンの微粒酸化イットリウム粉を製造するプロセスを開発し、当社の希土類酸化物事業の立ち上げに寄与することであった。ニューセラミックス、窒素ケイ素やジルコニアの添加剤として用いられる微粒酸化イットリウム粉としては、純度は99%保証で、粉体粒子の平均直径 (D_{50}) が $2\ \mu\text{m}$ 以下の粒度分布をもつ粉が要望されていた。

まず、シュウ酸イットリウムの酸性水溶液をアンモニウム水で急速中和することによる微粒酸化イットリウム粉 ($D_{50} > 1\ \mu\text{m}$) の新規な合成法（新法（Ⅰ））を開発した。この新法は、①経済性が高くかつ工業的に安定な操業を可能とするシュウ酸イットリウム溶液を調整する条件を見出したこと（弱酸性シュウ酸イットリウム溶液からシュウ酸イットリウムの沈殿が折出するまでの誘導時間 I_d は次式で与えられる。

$$I_d = \kappa [HNO_3]_T^6 [RE(NO_3)_3]_T^{-2} [H_2C_2O_4]_T^{-3}$$

ただし、下つきの T は全濃度、 κ は比例定数）と、②アンモニウム水で急速中和するときに平衡論的には予測できなかった微細なシュウ酸イットリウムアンモニウム1水和塩 ($NH_4Y(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$) の沈殿物（中性領域では折出しないとされている）が生成する条件を発見したこと、さらに、③この沈殿物を熱分解することにより微粒の酸化イットリウム粉を容易に得ることに成功したこと、から構成されている。さらに、この沈殿物（準安定物質）が速度論的現象として折出する機構を提案した。次に、この微細な沈殿物を安価に製造する方法（水酸化イットリウムスラリーとシュウ酸との反応）を考察し、その考えに基づいて微粒酸化イットリウム粉を得ることに成功した（新法（Ⅱ））。なお、この新法（Ⅱ）に基づいて当社黒崎工場で微粒酸化イットリウムが生産されている。

第 6 章 総 括

本章は本論文の研究成果の総括である。各章の内容はいずれも、非平衡状態における水溶液中の希土類金属イオンの化学反応に関するものであり、当該化学工業に既に適用されたものと、その準備中のものを含んでいる。それらの成果に関する今後の展望と課題について述べ総括とした。

審 査 結 果 の 要 旨

希土類金属塩の高純度化と微粒化は、蛍光体やセラミックス材料等の高機能化にとって必須の要素技術である。著者は、溶媒抽出及び結晶析出過程における非平衡状態を利用して、上記のニーズに応える新しい手法を創出している。即ち、水溶性の錯形成剤と疎水性のリン酸エステル系抽剤とを用いて速度論的に高度の選択性を発現させることに成功し、その機構を明らかにしている。また、準安定相としてシュウ酸イットリウムアンモニウム1水塩が析出する現象を発見し、サブ μm の粒径を主体とする微粒酸化物の製造に成功している。本論文は、これらの成果をまとめたもので、全編6章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、水溶性錯化剤（ジエチレントリアミン-N, N', N''-五酢酸）を含有する希土類金属塩化物（ LnCl_3 ）の水溶性から、リン酸エステル抽剤（ジ-（2-エチルヘキシル）リン酸：HX）によって、イットリウムを選択的に抽出する非平衡抽出法を新しく開発している。これは、概念としても新しい分離手法であり、工業的に重要な知見である。第3章では、前章で開発した非平衡溶媒抽出法を、隣接希土類元素間で最も分離の困難であったプラセオジムとネオジム混合液からのプラセオジムの分離に適用し、最高で分離係数5.2を得ている。また、この系の律速段階が水溶性錯体の解離過程にあることを明らかにしている。

第4章では、水溶性錯形成剤の共存しない系のリン酸エステル抽剤による希土類金属イオンの抽出機構を検討し、水-有機溶媒界面相における1:3錯体 $[\text{Ln}(\text{HX}_2)_3]$ の生成過程が律速段階となるという、界面活性機能を持つ抽剤特有のモデルを提案している。

第5章では、①シュウ酸とイットリウムイオンの混合溶液をアンモニウム水で急速中和する方法、または、②アンモニウムを含む水酸化イットリウムスラリーにシュウ酸水溶液をモル比1.75で10秒間以内に加える方法、を用いて熱力学的には準安定相である微粒のシュウ酸イットリウムアンモニウム1水塩を析出させ、これを焼成してニューセラミックス用のサブ μm の粒径をもつ微粒酸化イットリウム粉を製造する方法を開発している。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は、希土類金属イオンの錯形成反応と沈殿反応の速度論的過程に関わる非平衡特性を巧みに利用して、希土類金属塩の高度分離と微粒化に対して新しい方法を開発したものであって、応用化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。